

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 01018974  
PUBLICATION DATE : 23-01-89

APPLICATION DATE : 13-07-87  
APPLICATION NUMBER : 62175527

APPLICANT : IBIDEN CO LTD;

INVENTOR : TSUKADA KIYOTAKA;

INT.CL. : C04B 35/56 F28F 21/04

TITLE : PRODUCTION OF HEAT-EXCHANGER MADE OF SINTERED SILICON CARBIDE

ABSTRACT : PURPOSE: To obtain a heat-exchanger having excellent thermal conductivity and high strength and corrosion resistance, by adding B, C or  $Al_2O_3$  to fine powder of silicon carbide, forming and baking the mixture, again baking in HCl or  $Cl_2$ , heat-treating in air and washing in HF.

CONSTITUTION: At least one kind of B, C or  $Al_2O_3$  is added as a sintering assistant to fine powder of silicon carbide and the obtained mixture is dried, formed in the form of a heat-exchanger and baked at 2,000~2,200°C in an inert atmosphere. The objective heat-exchanger is produced by (1) heating and baking the above product at 1,200~1,800°C in HCl and/or  $Cl_2$  gas atmosphere, (2) heat-treating the obtained sintered silicon carbide at 400~1,000°C in air and (3) washing the obtained sintered silicon carbide with HF and HF- $HNO_3$ . The addition of the above sintering assistant is carried out because of the stability of the assistant against a chemical agent such as HCl, HF,  $HNO_3$  and  $H_2SO_4$ . The washing of the product in HF and HF- $HNO_3$  in the step 3 is performed to remove  $Al_2O_3$  or B existing in the sintered silicon carbide in a form without forming a solid solution.

COPYRIGHT: (C)1989,JPO&Japio

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭64-18974

⑬ Int.Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和64年(1989)1月23日

C 04 B 35/56  
F 28 F 21/04

1 0 1

X-7158-4G  
7380-3L

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 炭化珪素質焼結体からなる熱交換器の製造方法

⑯ 特 願 昭62-175527

⑰ 出 願 昭62(1987)7月13日

⑱ 発 明 者 塚 田 輝 代 隆 愛知県名古屋市北区竜ノ口町2丁目34番地

⑲ 出 願 人 イビデン株式会社 岐阜県大垣市神田町2丁目1番地

⑳ 代 理 人 弁理士 広 江 武 典

#### 明 細 書

##### 1. 発明の名称

炭化珪素質焼結体からなる熱交換器の製造方法

##### 2. 特許請求の範囲

下記(a)～(c)の工程からなることを特徴とする炭化珪素質焼結体からなる熱交換器の製造方法。

炭化珪素微粉末に焼結助剤としてB、C、或いはAとO<sub>2</sub>の少なくともいずれか一種を添加して、混合、乾燥、及び成形し、不活性雰囲気炉内で2000～2200℃の温度で焼成した後、

(a) HCl及び/またはCl<sub>2</sub>：ガス雰囲気中で加熱し、1200～1800℃の温度で焼成する工程；

(b) 得られた炭化珪素質焼結体を空气中にて400～1000℃で熱処理する工程；

(c) 前記炭化珪素質焼結体をHF、HF-HNO<sub>3</sub>中で洗浄する工程；

##### 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、例えば半導体製造プロセスにおいて使用される、腐蝕性の高い薬液を加熱するための熱交換器の製造方法に関し、詳しくは炭化珪素質焼結体からなる熱交換器の製造方法に関する。

(従来の技術)

一般に、半導体製造プロセスにおいて使用されるHCl、HF、HNO<sub>3</sub>及びH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>等の薬液を加熱するための熱交換器においては、加熱するこれら薬液に腐蝕されない、高い耐蝕性が要求されている。

従来、腐蝕性の高い薬液を加熱するための熱交換器としては、テフロンからなる熱交換器が知られている。しかしながら、このテフロンからなる熱交換器は、耐蝕性には優れているものの、熱伝導率が低く、効率良く加熱することができないという欠点を有している。また、このテフロンから

なる熱交換器は、強度の面に問題があり、熱伝導率を高める等の目的のために、熱交換器自体を厚くすることができないという問題点をも有している。

ところで従来、高純度の炭化珪素セラミックからなる熱交換器が知られている。この炭化珪素セラミックからなる熱交換器は、熱伝導率に優れ、効率の良い熱交換が行なえる。さらには、この炭化珪素セラミックからなる熱交換器は、高強度であるため、熱伝導率をさらに高める等の目的のために、熱交換器自体を厚くすることも可能である。しかしながら、高純度の炭化珪素セラミックには遊離シリコンが含ま(5~20%)されており、この遊離シリコンはHF、NaOH等により溶出してしまふ。従って、この熱交換器により加熱する薬液がHF、NaOH等の成分を含んでいる場合には、熱交換器を構成する炭化珪素セラミックが溶出する遊離シリコンのために多孔質と

なってしまう、薬液が漏出するという問題点を有している。

(発明が解決しようとする問題点)

本発明は、以上のような実状に鑑みてなされたものであり、その解決しようとする問題点は、腐蝕性の高い薬液を加熱するための熱交換器の熱伝導率、強度、及び耐蝕性の低さである。そして、本発明の目的とするところは、上記従来の熱交換器の欠点を除去改善し、優れた熱伝導率、高い強度、及び高い耐蝕性を兼ね備えた熱交換器を得るための製造方法を提供することである。

(問題点を解決するための手段)

以上のような問題点を解決するために、本発明の採った手段は、

下記(a)~(c)の工程からなることを特徴とする炭化珪素質焼結体からなる熱交換器の製造方法である。

炭化珪素微粉末に焼結助剤としてB、C、或

いはAl、O<sub>2</sub>の少なくともいずれか一種を添加して、混合、乾燥、及び成形し、不活性雰囲気炉内で2000~2200℃の温度で焼成した後、

(a) HCl及び/またはCl<sub>2</sub>ガス雰囲気中で加熱し、1200~1800℃の温度で焼成する工程；

(b) 得られた炭化珪素質焼結体を空気中で400~1000℃で熱処理する工程；

(c) 前記炭化珪素質焼結体をHF、HF-HNO<sub>3</sub>中で洗浄する工程；

焼結助剤として、B、C或いはAl、O<sub>2</sub>を用いるのは、これらの助剤が前記HCl、HF、HNO<sub>3</sub>、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>等の薬液に対して安定であるからである。

次いで、HCl及び/またはCl<sub>2</sub>ガス雰囲気中で1200~1800℃に加熱する必要がある。その理由は、炭化珪素微粉末中に含まれる重金属類(特にFe)を塩化物にして、除去をすみやかに行な

わせるためである。圧力は常圧でよく、焼結工程に続くHCl及び/またはCl<sub>2</sub>ガスによる処理は、ともに同一の炉で行なってもよいが、HClやCl<sub>2</sub>ガスが炉壁に吸着するとか、炉壁と反応して塩化物を形成することがあることから、このような処理は専用の炉で行なうのが好適である。

さらに、得られた炭化珪素質焼結体を空気中で400~1000℃に熱処理する必要がある。その理由は、炭化珪素質焼結体に不純物として含まれる遊離カーボンを経空气中の酸素と反応させて、一酸化炭素或いは二酸化炭素などの気体にして除去するためである。400℃よりも低いときには、反応が十分進行せず、一方1000℃より高いと反応が急激すぎるからである。

最後に、前記遊離カーボンの除去を行なうことにより、得られた炭化珪素質焼結体をHF及びHF-HNO<sub>3</sub>中で洗浄する必要がある。その理由は、前記薬液に対して、前記炭化珪素質焼結体

中に固着せずに存在しているAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、或いはBを除去するためである。

(実施例)

まず、Fe含有量0.2%、Al含有量0.3%であり、98%がβ型で平均粒度が0.25μmのSiC微粉末にB、Cを0.12wt%、Cを0.5wt%添加して作成した混合粉末100重量部に、水60重量部、ポリアクリル酸エステル5wt%を添加してボールミル中で24時間混合した後、スプレードライヤーにて造粒した。

次いで、この混合粉末でφ10×φ8×250mmのパイプを乾式ラバープレス機により成形した。また、同じ材料で100×100×1mmの角板をメカニカルプレス機により成形し、ドリル加工によりφ10の孔を設けた。得られたパイプ及び角板を図に示すような形に組み立てた。

次いで、この成形体を800℃の不活性雰囲気中で脱脂した後、各部品の各部に、前記材料を液状

にしたものをさらに添加して再度脱脂した。

次いで、この成形体をタンマン炉に入れ、2100℃のArガス中で焼成を行なった後、1800℃でCl<sub>2</sub>ガスを2時間流しながら焼成した。

次いで、この焼結体を800℃で5時間酸化して熱処理を行なった後、水：HF-HNO<sub>3</sub>（6：1）溶液中で超音波洗浄した。（試料1）この工程を（A）工程とする。

一方、同様にして、

前記（A）工程より1800℃においてCl<sub>2</sub>ガスを2時間流す処理工程を省略したもの（試料2）。

前記（A）工程より800℃で5時間空気酸化して熱処理する工程を省略したもの（試料3）。

前記（A）工程より水：HF-HNO<sub>3</sub>（6：1）溶液中で超音波洗浄する工程を省略したもの（試料4）をそれぞれ製作した。

また、高純度反応焼結（15%Si遊離含有、密

度ρ=3.10g/cm<sup>3</sup>）で同様のもの（試料5）を作成した。

以上、5つの熱交換器（試料1～5）の管内に常温のHFを通し、外部に200℃のCF<sub>4</sub>ガスを通して熱交換を行ない、そのHF中に含まれる不純物を測定した。その結果を要に示す。

（以下、余白）

表

試料	不純物含有量(ppm)				
	Si	C	Al	Fe	B
1	0.5	0.1	0.2	0.5	0.2
2	0.1	0.1	5.0	8.0	0.3
3	0.5	28.0	0.3	0.4	0.1
4	0.9	0.2	0.5	0.4	0.2
5	25.0	8.0	2.3	1.2	0.1

この結果から明らかなように、1800℃でCl<sub>2</sub>ガスを2時間流しながら焼成することにより、使

用時に薬液中に溶出する可能性の高いAl、Fe  
(重金属)が除去されている。

また、800℃で5時間の空気酸化を行なうこと  
により、遊離カーボンの量が少なくなっている。

さらに、水：HF-HNO<sub>3</sub>（6：1）溶液中  
において超音波洗浄することにより、薬液中に溶出  
するSiが除去されている。

(発明の効果)

以上のように本発明に係る炭化珪素質焼結体か  
らなる熱交換器の製造方法によれば、製造時にお  
いて、腐蝕性の高い薬液により溶出する成分が除  
去されてしまうので、熱伝導率及び強度に優れ、  
かつ耐蝕性に優れた熱交換器を提供することがで  
きる。

従って、本発明の方法により製造された熱交  
換器によれば、HCl、HF、HNO<sub>3</sub>、H<sub>2</sub>  
SO<sub>4</sub>等の腐食性の高い薬液を漏出することな  
く、効率的に加熱することができる。

4. 図面の簡単な説明

図は本発明に係る炭化珪素質焼結体からなる熱  
交換器の製造方法により製造された熱交換器の一  
例を示す斜視図である。

特許出願人

イビデン株式会社

代理人

弁理士 廣江武典

